

81

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135857

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

51)Int.Cl.

H01L 43/08

G11B 5/39

H01F 10/16

21)Application number : 09-298566

(71)Applicant : NEC CORP

22)Date of filing : 30.10.1997

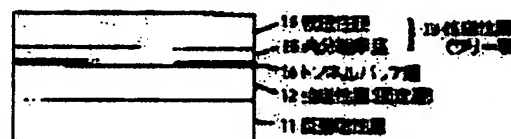
(72)Inventor : TSUGE HISANAO

## 54) MAGNETO RESISTANCE EFFECT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnet resistance effect element which has both large polarizability and a small coercive force by constituting at least one side of a ferromagnetic layer, which is not in contact with an antiferromagnetic layer of a soft magnetic film provided with a thin high-polarizability film on a tunnel barrier layer side.

**SOLUTION:** A ferromagnetic layer 13 constituting a free layer is constituted of a soft magnetic layer 16, provided with a thin high-polarizability film 15 on a tunnel barrier layer 14 side. The film 15 has a stronger coercive force than a thin film which is made of Permalloy (R), etc. However, the coercive force of the film 15 can be reduced, while the polarizability on the surface of the ferromagnetic layer 13 which is in contact with the tunnel barrier layer 14 is maintained at a high value. Since the magnet resistance variations of a ferromagnetic tunnel junction vary depending upon the property of the surface of the ferromagnetic layer contribution to tunnel phenomena, the a free layer structure is adopted. Therefore, a magnetoresistance effect element having both a large polarizability and low coercive form can be realized.



## LEGAL STATUS

Date of request for examination] 30.10.1997

Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.1999

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

Patent number] 3050189  
 Date of registration] 31.03.2000  
 Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-17925  
 Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.11.1999  
 Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



81

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-135857

(43)公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 43/08

H 0 1 L 43/08

Z

G 1 1 B 5/39

G 1 1 B 5/39

H 0 1 F 10/16

H 0 1 F 10/16

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-298566

(22)出願日

平成9年(1997)10月30日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 柘植 久尚

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

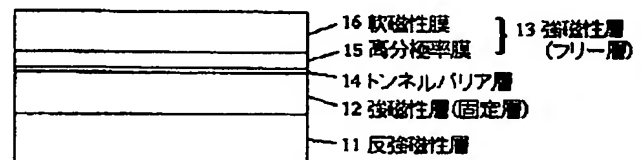
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 磁気抵抗効果素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 磁気ヘッドや磁気メモリに必要な抵抗値及び電流密度を備え、高感度でしかも安定に信号磁界を検出できる磁気抵抗効果素子を制御よく得る。

【解決手段】 反強磁性層11により交換結合磁界を付与した強磁性層(固定層)12と、トンネルバリア層14を介して薄い高分極率膜15及び軟磁性膜16の二層膜からなる強磁性層(フリー層)13とで基本構造が形成されている磁気抵抗効果素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合の構造を有し、一方の強磁性層の外側に反強磁性層を配置した磁気抵抗効果素子において、少なくとも反強磁性層と接していない方の強磁性層がトンネルバリア層側に薄い高分極率膜を備えた軟磁性膜で構成されることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項2】前記高分極率膜は $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 1$ )であることを特徴とする請求項1記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項3】前記高分極率膜は $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 0.35$ )であることを特徴とする請求項1記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項4】前記高分極率膜は完全スピン分極を持つ金属間化合物であることを特徴とする請求項1記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項5】前記金属間化合物が半金属であることを特徴とする請求項4記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項6】前記金属間化合物が $\text{NiMnSb}$ であることを特徴とする請求項5記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項7】前記高分極率膜の膜厚は10nm以下であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項8】前記軟磁性膜はパーマロイ $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0.35 \leq x \leq 0.8$ )であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項9】前記トンネルバリア層は $\text{Al}$ の自然酸化膜であることを特徴とする請求項1～8の何れか一項記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項10】前記 $\text{Al}$ の膜厚は1.0～2.5nmであることを特徴とする請求項9記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項11】強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合の構造を有し、一方の強磁性層がトンネルバリア層側に薄い高分極率膜を備えた軟磁性膜で構成され、もう一方の強磁性層の外側に反強磁性層を配置した磁気抵抗効果素子の製造方法において、金属または半導体からなる導電層を成膜した後、真空中に酸素を含むガスを導入し、この導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成する工程を含むことを特徴とする磁気抵抗効果素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度磁気ディスク装置における再生用磁気ヘッドや高密度磁気メモリ(MRAM)に適した磁気抵抗効果素子に関する。

【0002】

【従来の技術】強磁性トンネル接合は二つの強磁性層の間に数nm厚の薄い絶縁体からなるトンネルバリア層を挟んだ構造を持つ。この素子では強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層面内に外部磁界を印加した場

合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて抵抗値が変化する磁気抵抗効果現象が現れる。この磁化の向きが平行である場合には抵抗値は最小となり、反平行である場合には抵抗値が最大となる。従って、両磁性層に保磁力差を付与することによって、外部磁界の強さに応じて磁化の平行及び反平行状態を実現できるため、抵抗値の変化による磁界検出が可能となる。磁界感度を決める磁気抵抗変化率は、二つの強磁性層の分極率を $P_1$ 、 $P_2$ とすると、 $2P_1P_2/(1-P_1P_2)$ で表される。この式は、双方の分極率が大きいほど磁気抵抗変化率が大きくなることを意味している。

【0003】近年、トンネルバリア層の品質の向上により、20%という理論値に近い磁気抵抗変化率を示す強磁性トンネル接合が得られるようになったことから、磁気ヘッドや磁気メモリへの応用の可能性が高まってきた。こうした大きな磁気抵抗変化率を報告している代表例として、「1996年4月、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、79巻、4724～4729頁(Journal of Applied Physics, vol. 79, 4724～4729, 1996)」がある。

【0004】この接合素子を図面を用いて説明する。図12に示すように、強磁性層として $\text{CoFe}$ 膜122と $\text{Co}$ 膜124を用い、これらの両強磁性層によって $\text{Al}_{2}\text{O}_3$ からなるトンネルバリア層123を挟んだ構造を持つ。この構造は図13に示すようなプロセスで作製されている。蒸着マスクを用いてガラス基板131上に $\text{CoFe}$ からなる第1の強磁性層132を真空蒸着し(図13(a))、引き続きマスクを交換して1.2～2.0nm厚の $\text{Al}$ 層133を蒸着する(図13(b))。この $\text{Al}$ 層表面を酸素グロー放電に曝すことによって、 $\text{Al}_{2}\text{O}_3$ からなるトンネルバリア層134を形成する(図13(c))。最後に、このトンネルバリア層134を介して第1の強磁性層132と長手方向が垂直に交わるように $\text{Co}$ からなる第2の強磁性層135を成膜して十字電極型の強磁性トンネル接合素子を完成させる(図13(d))。この方法では、磁気抵抗変化率として最大18%という大きな値が得られている。

【0005】その他の例として、特開平5-63254号公報、特開平6-244477号公報、特開平8-70148号公報、特開平8-70149号公報、特開平8-316548号公報及び「1997年、日本応用磁気学会誌、21巻、493～496頁」などの報告がある。ここではトンネルバリア層の形成に、 $\text{Al}$ 層を成膜後、大気中に曝して $\text{Al}_{2}\text{O}_3$ を成長させる方法を用いている。このように、これらの報告では図13とはトンネルバリアの形成方法が異なるものの、強磁性層として $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 及びそれらの合金からなる単層膜が使われている点は共通である。

【0006】これらの磁気抵抗効果素子を高密度記録用の再生磁気ヘッドに適用する技術としては、スピナル

ブに用いられている技術がある。非磁性層によって磁気的に分離された二つの強磁性層の一方に反強磁性層を重ねることによって交換結合磁界を付与して固定層とし、もう一方をフリー層とするものである。固定層の磁化の向きは媒体面と直行するように設定され、フリー層の磁化の向きは媒体面と平行に設定されている。情報を書き込んだ媒体からの漏れ磁界でフリー層の磁化の向きを変えることによって、固定層の磁化の向きとの相対角度をモジュレートし、その結果生じる素子の抵抗変化により信号検出を行う。強磁性トンネル接合が強磁性層間にトンネルバリア層を用いるのに対して、スピンバルブでは非磁性層を用いるという違いはあるものの、交換結合磁界を利用する手法は共通技術として有効であることはよく知られている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】磁気抵抗効果素子を高密度磁気ヘッドに適用するためには、媒体からの漏れ磁界を高感度かつ安定に検出できなければならない。従来の強磁性トンネル接合を構成する二つの強磁性層は双方とも単層膜であり、高感度化のために大きな磁気抵抗変化率を得ようとすると大きな分極率を持つ強磁性層が必要である。しかし、こうした強磁性層は一般的に数100 $\circ$ 以上の大きな保持力を持つ。従って、交換結合磁界を利用するスピンバルブと類似の構成を用いた場合には、磁気抵抗曲線に顕著なヒステリシス特性が現れるため、安定な信号検出は困難となる。

【0008】また、磁気抵抗効果素子を磁気ヘッドに適用するためには、熱雑音の影響を低減するために実用素子寸法である程度低い抵抗値が必要であるが、従来のトンネルバリア形成法ではその実現が困難であった。また、磁気ヘッドの高密度化には信号出力電圧の大きさが鍵を握るが、従来技術では素子特性を損なうことなく低抵抗かつ十分な高電流密度が得られないという課題もあった。さらに、従来技術ではウエーハ内やロット間の素子特性のばらつきが大きく、実用に供するだけの十分な製造歩留まりを得ることは難しかった。これらの課題は、主に従来のトンネルバリア層の形成方法に起因すると考えられる。酸素グロー放電を用いる方法では、イオンやラジカル状態の活性酸素を導電層の酸化に用いるため薄い酸化膜厚の制御すなわち素子抵抗の制御が難しいといった問題や、同時に発生する活性化された不純物ガスによってトンネルバリア層が汚染され接合品質が劣化するという問題がある。一方、大気中自然酸化による方法では、大気中の粉塵でトンネルバリア層にピンホールを生じたり、水分、炭素酸化物、窒素酸化物等の汚染を受けることによって酸素グロー放電と同様に多くの問題を抱えている。

【0009】本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、高感度でしかも安定に信号磁界を検出できる磁気抵抗効果素子を提供すること、及びこうした特性

に加え、実用に必要な抵抗値及び信号出力電圧特性を備え、製造歩留まりを改善した磁気抵抗効果素子の製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に従い、本発明の磁気抵抗効果素子は、強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合の構造を有し、一方の強磁性層の外側に反強磁性層を配置した磁気抵抗効果素子において、少なくとも反強磁性層と接していない方の強磁性層がトンネルバリア層側に薄い高分極率膜を備えた軟磁性膜で構成されることを特徴とし、前記高分極率膜は $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 1$ ) 膜、又は $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 0.35$ ) 膜、又は完全スピン分極を持つ金属間化合物であることを特徴とし、金属間化合物である場合には $\text{NiMnSb}$ などの半金属膜であることを特徴とする。

【0011】好ましくは、前記高分極率膜の膜厚は10nm以下であることを特徴とする。

【0012】前記軟磁性膜はパーマロイ $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0.35 \leq x \leq 0.8$ ) であることを特徴とし、前記トンネルバリア層は $\text{Al}$ の自然酸化膜であることを特徴とし、好ましくは、前記 $\text{Al}$ の膜厚は1.0~2.5nmであることを特徴とする。

【0013】本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法は強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合の構造を有し、一方の強磁性層がトンネルバリア層側に薄い高分極率膜を備えた軟磁性膜で構成され、もう一方の強磁性層の外側に反強磁性層を配置した磁気抵抗効果素子の製造方法において、金属または半導体からなる導電層を成膜した後、真空中に酸素を含むガスを導入し、この導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0014】本発明においては、少なくとも反強磁性層と接していない方の強磁性層がトンネルバリア層との界面に高分極率の薄膜を備えた軟磁性膜で構成されているため、保磁力を小さく保ったまま、大きな磁気抵抗変化率が得られ、上記目的を達成できる。

【0015】また、本発明の製造方法においては、真空中に酸素を含むガスを導入し、導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成するので、不純物ガスの影響を受けない清浄な雰囲気中で熱平衡状態を保ったまま酸化層の成長が可能であり、高品質トンネルバリア層を制御よく作製することができる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の磁気抵抗効果素子に関する第1の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0017】図1に示すように、反強磁性層11/強磁性層12の積層膜からなる固定層と強磁性層13からなるフリー層との間にトンネルバリア層14を挟んだ構造

を持つ磁気抵抗効果素子において、フリー層を構成する強磁性層 13 がトンネルバリア層 14 に接する側に薄い高分極率膜 15 を備えた軟磁性膜 16 で構成されている。この高分極率膜 15 は一般的に軟磁性膜として用いられるパーマロイなどの薄膜に比べ保磁力が大きい。しかし、薄い高分極率膜 15 を軟磁性膜 16 と重ねることによって、トンネルバリア層 14 と接する強磁性層 13 表面の分極率を大きく保ったまま保磁力を低減させることができる。強磁性トンネル接合の磁気抵抗変化率はトンネル現象に寄与する薄い強磁性層表面の性質により決まるため、こうしたフリー層構造を用いることによって大きな分極率と小さな保磁力を合わせ持つ高密度磁気ヘッドに適した磁気抵抗効果素子が得られる。一方、固定層となる強磁性層 12 としては分極率の大きな材料を優先的に選ばねばよいが、フリー層と同様な構成にすることもできる。

【0018】高分極率膜 15 としては、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 1$ )、又は  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 0.35$ ) が候補として挙げられる。完全スピン分極を持つ金属間化合物を用いる場合には薄膜としても 100% に近い分極率が得られるため、さらに大きな磁気抵抗変化率を持つ磁気抵抗効果素子を実現できる。高分極率膜 15 の膜厚は 10nm 以下であれば、フリー層の保磁力はほぼ軟磁性膜 16 の性質で決まるため小さな値が得られるが、5nm 以下であればより効果的である。軟磁性膜 16 としてパーマロイ  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0.35 \leq x \leq 0.8$ ) を用いれば、10e 以下の小さな保持力が得られる。また、トンネルバリア層として A1 の自然酸化膜を選択すればピンホール密度を大幅に低減した高品質の接合が得られる。この A1 の膜厚は厚すぎると酸化後に金属 A1 が残ってスピン散乱の原因となり、薄すぎると下地の強磁性層の表面まで酸化されて磁気抵抗変化率の低下を引き起こすため、1.0~2.5nm であることが好ましい。この最適膜厚は下地強磁性層表面の凹凸の大きさなどの条件によって決まる。

【0019】次に、本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法に関する第 2 の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0020】図 2 に示すように、反強磁性層 21、強磁性層（固定層）22、導電層 23 を真空中で連続成膜した後（図 2 (a)）、真空を破ることなく純酸素を導入し、導電層 23 の表面を自然酸化してトンネルバリア層 24 を形成する（図 2 (b)）。図 2 (b) に示すように、導電層 23 は過不足無く酸化されることが望ましい。酸素を排気した後、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 1$ )、又は  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $0 \leq x < 0.35$ )、又は完全スピン分極を持つ金属間化合物からなる高分極率膜 25 を成膜し、引き続き、軟磁性膜 26 を成膜して、強磁性トンネル接合素子の基本構造を完成させる（図 2 (c)）。

【0021】強磁性層に Fe、Co、Ni またはそれらを含む合金を用いた場合には、導電層 23 として強磁性層の表面自由エネルギーより小さな値を持つ A1 を選択することにより、下地となる強磁性層 22 に対して良好な被覆性を呈する。その結果、完成された素子ではピンホールによる強磁性層間の電気的ショートのない良好な特性が得られる。また、A1 の酸素一原子当たりの生成自由エネルギーは Fe、Co、Ni よりも大きいためトンネルバリア層となる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は接合界面で熱的に安定である。本実施の形態ではフリー層 27 よりも先に固定層を成膜したが、この逆の工程でも同様な効果が得られる。

【0022】

【実施例 1】本発明の第 1 の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0023】本発明の磁気抵抗効果素子の基本構造は、図 3 に示すように、表面を熱酸化した Si 基板 31 上に 5nm 厚の Ta 膜と 5nm 厚の  $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  膜の二層膜からなるバッファ層 32 を介して形成された 15nm 厚の  $\text{FeMn}$  膜からなる反強磁性層 33 と厚さ 10nm の  $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  膜からなる第 1 の強磁性層 34、さらにその上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜からなるトンネルバリア層 35 を介して形成された厚さ 3nm の  $\text{CoFe}$  膜 36 と厚さ 15nm の  $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  軟磁性膜 37 の二層膜からなる第 2 の強磁性層 38 で構成される。バッファ層 32 は反強磁性的な性質を持つ面心立方構造  $\gamma$  相の  $\text{FeMn}$  膜を成長させるために用いる。この構造を得るためにはバッファ層を構成する  $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  膜は (111) 配向していることが必要であり、そのシード層として Ta 膜を用いている。Ta 膜以外にも Nb、Ti、Hf、Zr などの他の薄膜を使っても同様な効果が得られる。本実施例では反強磁性層として  $\text{FeMn}$  を用いているが、他にも  $\text{IrMn}$ 、 $\text{NiMn}$ 、 $\text{PtMn}$ 、 $\text{PdMn}$  などを用いることができる。第 1 の強磁性層 34 は固定層、第 2 の強磁性層 38 はフリー層を構成するが、この二つの層の磁化の向きは互いに直行している。

【0024】次に、本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法を図面を参照して詳細に説明する。

【0025】まず、図 4 (a) に示すように表面を熱酸化した Si 基板 41 上に Ta 膜（膜厚：5nm）と  $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  膜（膜厚：5nm）の二層膜からなるバッファ層 42、 $\text{FeMn}$  膜（膜厚：15nm）からなる反強磁性層 43、 $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  膜（膜厚：10nm）からなる第 1 の強磁性層 44、Al 膜（膜厚：2nm）からなる導電層 45 を同一真空中で連続してスパッタ蒸着した。この成膜には 4 インチ直径のターゲット 5 基を備えた高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。スパッタ条件はすべてバックグランド圧力  $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下、Ar 圧力 10mTorr、高周波電力 200W であった。次に、スパッタ装置内に純酸素を導入し、酸素圧力

を20 Torrで10分間保持して、Al導電層45を自然酸化しトンネルバリア層46を形成した(図4(b))を排気してバックランド圧力に到達した後、CoFe膜(膜厚:3nm)47、Ni<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜(膜厚:15nm)48からなる第2の強磁性層49、Ta膜(膜厚:5nm)からなる保護層50を連続してスパッタ蒸着し、接合構成層を完成させた(図4(c))。この保護層50は接合構成層をプロセス汚染から保護するためのものである。この接合構成層の成膜を通して、基板41面内の一方に1000Gの磁界を印加した。また、成膜後、基板41面内でこの方向と直行する方向に2000Gの磁界を加えた状態で一時間熱処理を行った。

【0026】次に、通常的光リソグラフィ技術とイオンミリング技術を用いて接合構成層の全層を、長手方向が成膜時の磁界印加の方向と一致するように下部配線形状に加工した(図4(c))。保護層50上に接合寸法を規定するためのレジストパターン51を形成し、トンネルバリア層46までイオンミリングする(図4

(e))。このレジストパターンを残したままAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(膜厚:250nm)からなる絶縁層52を電子ビーム蒸着した後、リフトオフを行う(図4(f))。保護層50と配線層53間の電気的な接触を得るために、露出した試料表面の逆スパッタクリーニングを行った後、Al膜(膜厚:200nm)からなる配線層53を全表面に蒸着する。次に、レジストパターンを用いて配線層53をイオンミリングし、磁気抵抗効果素子を完成させる(図4(g))。

【0027】図5に本発明の製造方法を用いて作製した磁気抵抗効果素子の代表的な磁気抵抗曲線を示す。H<sub>ex</sub>は反強磁性層43と第1の強磁性層44の間の交換結合磁界の強さ、H<sub>c1</sub>、H<sub>c2</sub>はそれぞれフリー層及び固定層の保磁力である。磁気抵抗変化率は10.4%であり、CoFe膜47を挿入しない構造で得られた5.9%に比べ大幅に改善されている。また、フリー層の保磁力は160Gであり、CoFe膜47を挿入しない場合と比べても10G以下の増加であった。このように、フリー層を構成する第2の強磁性層49として膜厚3nmという極薄のCoFe膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層構成とすることにより、フリー層の保磁力を小さく保ったまま、磁気抵抗変化率を大幅に改善することができた。

【0028】一方、接合抵抗は、図6に示すように接合面積に対して精度よく逆比例の関係を示した。この傾きから、面積で規格化した抵抗値として $2.4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ が得られた。磁気ヘッドなど多くのデバイス応用を可能にする、このような低抵抗値は強磁性トンネル接合構造の磁気抵抗効果素子では初めて実現した。また、抵抗値はトンネルバリア層形成時の酸素圧力及び基板温度を制御することによって、大小数値変化させることができる。2インチSiウエーハ内の接合抵抗の最大ばらつ

きも±4%であり、制御性よく素子が作製できた。

【0029】図7に $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ における磁気抵抗変化率の接合電流密度依存性を示す。磁気抵抗変化率は電流密度を増加させても $10^4 \text{ A/cm}^2$ までは全く変化が認められなかった。 $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ でも磁気抵抗変化率も約20%の減少に止まっている。これらの結果から、この磁気抵抗効果素子の直流信号出力電圧を求めると、 $10^4 \text{ A/cm}^2$ の電流密度で3mV、 $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ で7mVであった。

【0030】

【実施例2】次に、本発明の第2の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0031】本発明の磁気抵抗効果素子の基本構造は、図8に示すように、表面を熱酸化したSi基板81上に5nm厚のTa膜と5nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層膜からなるバッファ層82を介して形成された15nm厚のFeMn膜からなる反強磁性層83と厚さ10nmのCoFe膜からなる第1の強磁性層84、さらにその上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜からなるトンネルバリア層85を介して形成された厚さ3nmのCoFe膜86と厚さ15nmのNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜87の二層膜からなる第2の強磁性層88で構成される。

【0032】この磁気抵抗効果素子の製造方法は、第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の代わりにCoFe膜を用いることを除いては図4のプロセスと同じである。この素子では磁気抵抗変化率は18.8%であり、第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜を用いた場合に比べ大幅に改善された。一方、フリー層の保磁力は2.00Gと多少大きくなった。このように、フリー層を構成する第2の強磁性層88として膜厚3nmという極薄のCoFe膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層構成とし、さらに固定層を構成する第1の強磁性層としてCoFe膜を用いることにより、フリー層の保磁力をある程度小さく保ったまま、磁気抵抗変化率を大幅に改善することができた。この磁気抵抗変化率は接合電流密度を増加させても $10^4 \text{ A/cm}^2$ までは全く変化が認められなかった。

【0033】

【実施例3】次に、本発明の第3の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0034】本発明の磁気抵抗効果素子の基本構造は、図9に示すように、表面を熱酸化したSi基板91上に5nm厚のTa膜と5nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層膜からなるバッファ層92を介して形成された15nm厚のFeMn膜からなる反強磁性層93、10nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜94と3nm厚のCoFe膜95の二層膜からなる第1の強磁性層96、さらにその上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜からなるトンネルバリア層97を介して形成された3nm厚のCoFe膜98と15nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜99の二層膜からなる第2の強磁性層



910で構成される。

【0035】この磁気抵抗効果素子の製造方法は、第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>単層膜の代わりに10nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜94と3nm厚のCoFe膜95の二層膜を用いることを除いては図4のプロセスと同じである。この素子では磁気抵抗変化率は17.5%であり、第1の強磁性層及び第2の強磁性層として薄いCoFe膜を挿入しない構造で得られた5.9%に比べ大幅に改善されている。また、フリー層の保磁力は1.80eであり、CoFe膜を挿入しない場合と比較しても10e以下の増加であった。このように、固定層及びフリー層を構成する第1の強磁性層96及び第2の強磁性層910として膜厚3nmという極薄のCoFe膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層構成とすることにより、フリー層の保磁力を小さく保ったまま、磁気抵抗変化率を大幅に改善することができた。この磁気抵抗変化率は接合電流密度を増加させても10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> までは全く変化が認められなかった。

【0036】

【実施例4】次に、本発明の第4の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0037】本発明の磁気抵抗効果素子の基本構造は、図10に示すように、表面を熱酸化したSi基板101上に5nm厚のTa膜と5nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層膜からなるバッファ層102を介して形成された15nm厚のFeMn膜からなる反強磁性層103と厚さ10nmのNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜からなる第1の強磁性層104、さらにその上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜からなるトンネルバリア層105を介して形成された厚さ3nmのFe膜106と厚さ15nmのNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜107の二層膜からなる第2の強磁性層108で構成される。

【0038】この磁気抵抗効果素子の製造方法は、第2の強磁性層として3nm厚のCoFe膜と15nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜の二層膜の代わりに、3nm厚のFe膜106と15nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜107の二層膜を用いることを除いては図4のプロセスと同じである。この素子では磁気抵抗変化率は10.0%であり、Fe膜106を挿入しない構造で得られた5.9%に比べ大幅に改善されている。また、フリー層の保磁力は1.20eであり、Fe膜106を挿入しない場合と比較しても10e以下の増加であった。このように、フリー層を構成する第2の強磁性層108として膜厚3nmという極薄のFe膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層構成とすることにより、フリー層の保磁力を小さく保ったまま、磁気抵抗変化率を大幅に改善することができた。この磁気抵抗変化率は接合電流密度を増加させても10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> までは全く変化が認められなかった。

【0039】本実施例では固定層を構成する第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜を用いているが、その他にも実施例2及び3に示したのと同様の発想で、Fe

膜、又はNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜と極薄のFe膜の二層膜を用いても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0040】

【実施例5】次に、本発明の第5の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0041】本発明の磁気抵抗効果素子の基本構造は、図11に示すように、表面を熱酸化したSi基板111上に5nm厚のTa膜と5nm厚のNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層膜からなるバッファ層112を介して形成された15nm厚のFeMn膜からなる反強磁性層113と厚さ10nmのNiMnSb膜からなる第1の強磁性層114、さらにその上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜からなるトンネルバリア層115を介して形成された厚さ3nmのNiMnSb膜116と厚さ15nmのNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜117の二層膜からなる第2の強磁性層118で構成される。

【0042】この磁気抵抗効果素子の製造方法は、第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の代わりにNiMnSb膜を、第2の強磁性層としてCoFe膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜の二層膜の代わりに、NiMnSb膜116とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>軟磁性膜117の二層膜を用いることを除いては図4のプロセスと同じである。この素子では磁気抵抗変化率は21.3%であり、第1の強磁性層としてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜を用いた場合に比べ大幅に改善された。一方、フリー層の保磁力は2.60eと多少大きくなった。このように、フリー層を構成する第2の強磁性層118として膜厚3nmという極薄のNiMnSb膜とNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜の二層構成とし、さらに固定層を構成する第1の強磁性層としてNiMnSb膜を用いることにより、フリー層の保磁力をある程度小さく保ったまま、磁気抵抗変化率を大幅に改善することができた。この磁気抵抗変化率は接合電流密度を増加させても10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> までは全く変化が認められなかった。

【0043】本実施例では固定層を構成する第一の強磁性層としてNiMnSb膜を用いているが、その他にも実施例1及び3に示したのと同様の発想で、Ni<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜、またはNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>膜と極薄のNiMnSb膜の二層膜を用いても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0044】

【発明の効果】本発明の構造を用いれば、高感度でしかも安定に信号磁界を検出できる磁気抵抗効果素子が得られ、高密度磁気ヘッドや磁気メモリなどへの応用も可能である。また、本発明の製造方法を用いれば、デバイス応用に必要な抵抗値及び接合電流密度を備えた高品質のトンネルバリア層を制御性よく形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態を説明するための構造図である。

【図2】(a)～(c)は本発明の第2の実施の形態を



説明するための工程図である。

【図 3】本発明の実施例 1 を説明するための構造図である。

【図 4】(a) ~ (g) は実施例 1 を説明するための工程図である。

【図 5】実施例 1 で作製した磁気抵抗効果素子の磁気抵抗曲線図である。

【図 6】実施例 1 で作製した磁気抵抗効果素子の接合抵抗と接合面積の関係を示す図である。

【図 7】実施例 1 で作製した磁気抵抗効果素子の  $10 \mu\text{m}$  角接合における接合抵抗の電流密度依存性を示す図である。

【図 8】本発明の実施例 2 を説明するための構造図である。

【図 9】本発明の実施例 3 を説明するための構造図である。

【図 10】本発明の実施例 4 を説明するための構造図である。

【図 11】本発明の実施例 5 を説明するための構造図である。

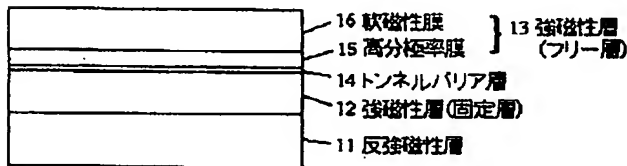
【図 12】従来の磁気抵抗効果素子を説明するための構造図である。

【図 13】(a) ~ (d) は従来の磁気抵抗効果素子を説明するための工程図である。

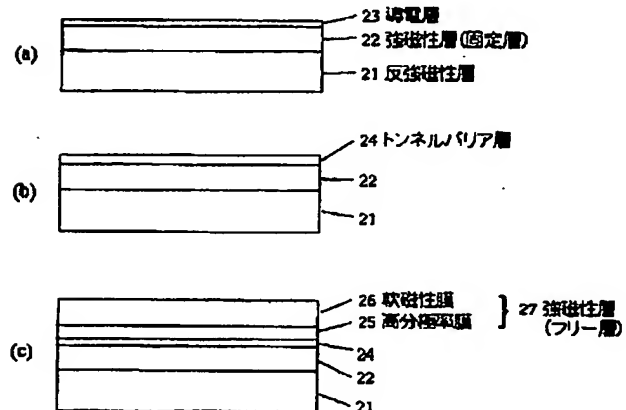
【符号の説明】

- 11、21 反強磁性層
- 12、22 強磁性層 (固定層)
- 13、27 強磁性層 (フリー層)
- 14、24 トンネルバリア層
- 25 高分極率膜
- 26 軟磁性膜
- 23 導電層

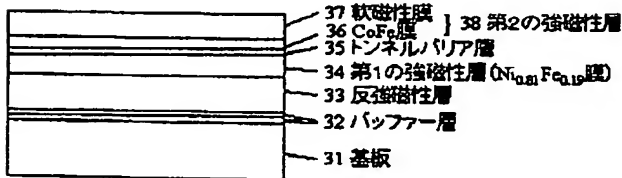
【図 1】



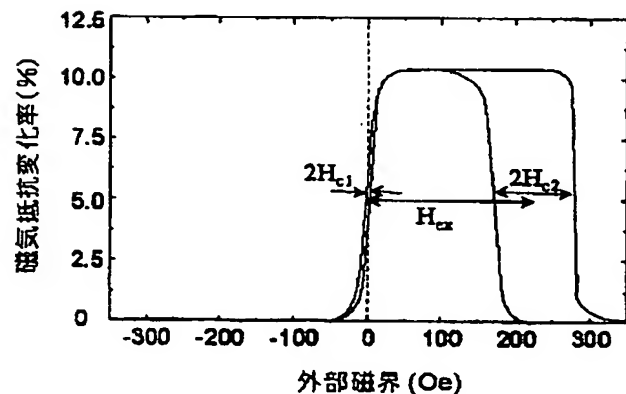
【図 2】



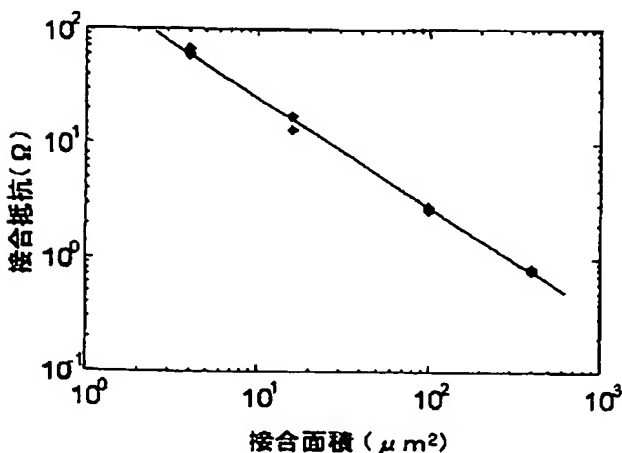
【図 3】



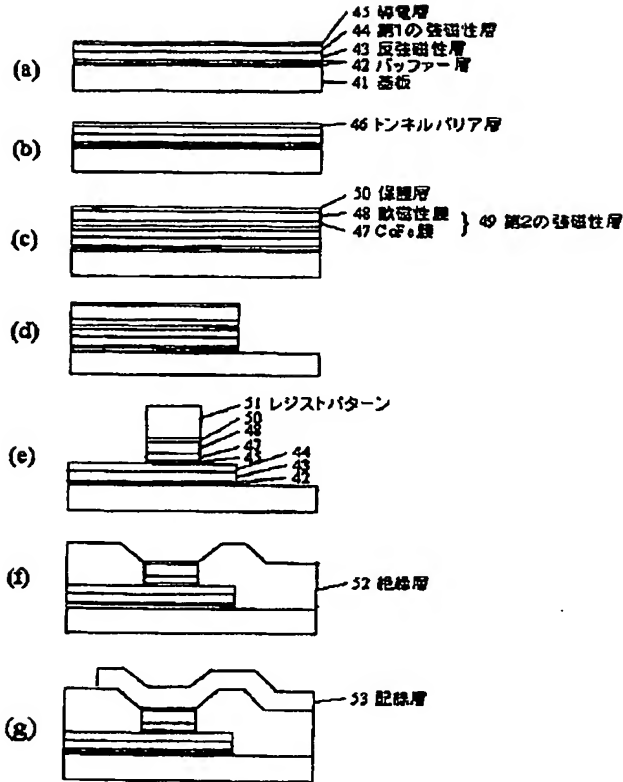
【図 5】



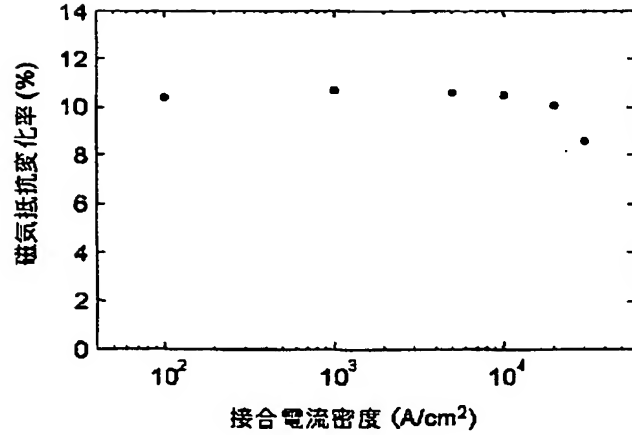
【図 6】



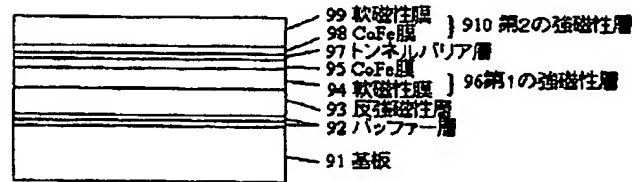
【図 4】



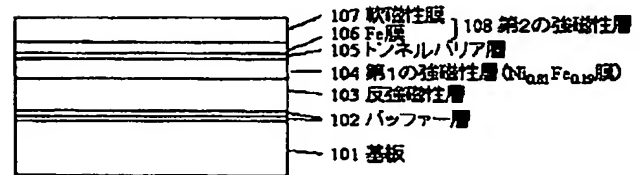
【図 7】



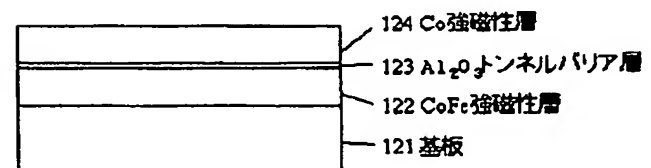
【図 9】



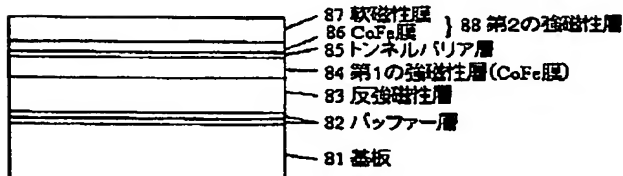
【図 10】



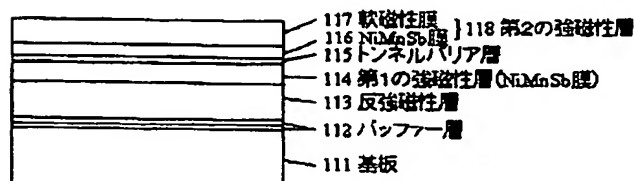
【図 12】



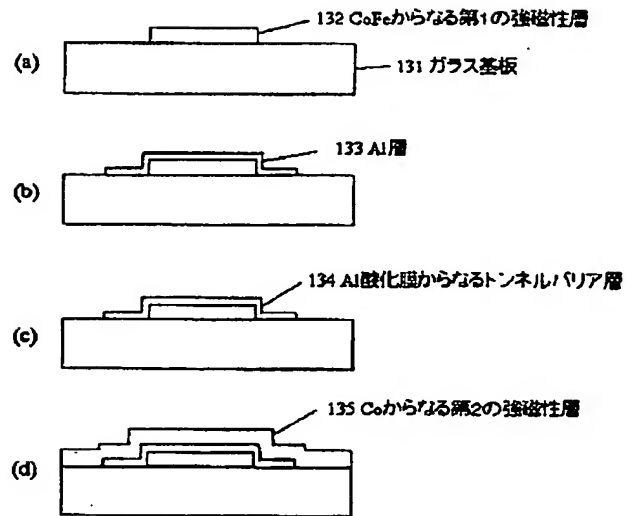
【図 8】



【図 11】



【図 13】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**